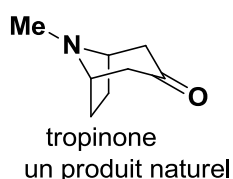
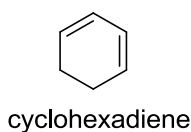


## Examen Atomes, ions, molécules et fonctions

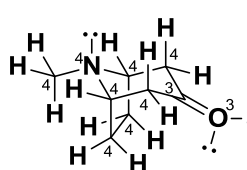
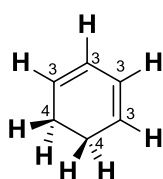
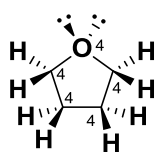
### Anciens Exercices avec Solutions

#### Exercice 1

Pour les trois molécules suivantes, déterminez l'hybridation de tous les atomes. Dessinez ensuite les interactions liantes entre les orbitales pour chaque liaison (sans diagramme d'énergie!).



**Etape 1:** Ajouter les atomes d'hydrogènes et les paires d'électrons. Compter le nombre de substituant sur chaque atome et en déduire la géométrie et donc l'hybridation (voir exercice 1).

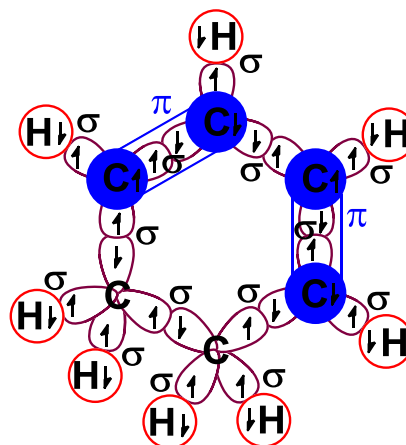
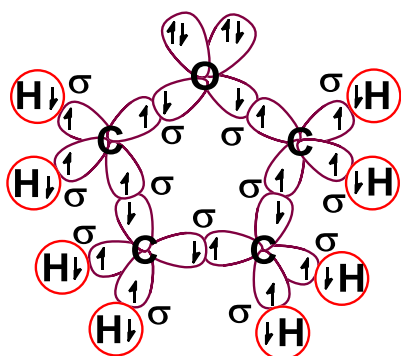


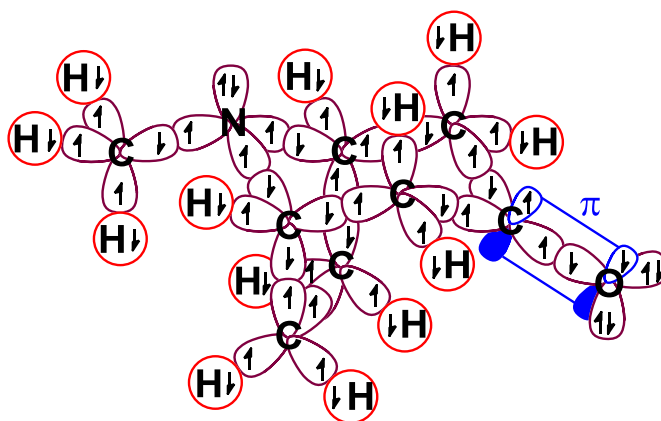
4 =  $sp^3$

3 =  $sp^2$

Tous les H: s

**Etape 2:** Déterminer l'hybridation par rapport au nombre de substituants (1 = s, 2 =  $sp$ , 3 =  $sp^2$ , 4 =  $sp^3$ ). Dessiner les orbitales et ajouter les électrons. Classifier les liaisons en sigma ou pi. Pour la tropinone, toutes les liaisons sont sigma, excepté une liaison pi (le signe sigma est omis pour ne pas surcharger le dessin).

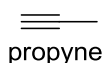




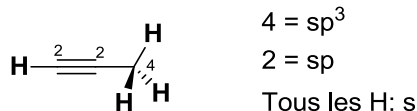
## Exercice 2

Pour le propyne (structure ci-dessous):

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes.
- 2) Combien de types de liaisons sont présents? Lesquels?
- 3) Dessiner les interactions des orbitales et la formation d'orbitales moléculaires pour chaque type de liaison sous forme de diagramme d'énergie pour tous les types de liaisons présents dans la molécule. (Indication: une triple liaison contient 2 liaisons pi, une orientée le long de l'axe X, l'autre le long de l'axe Y).

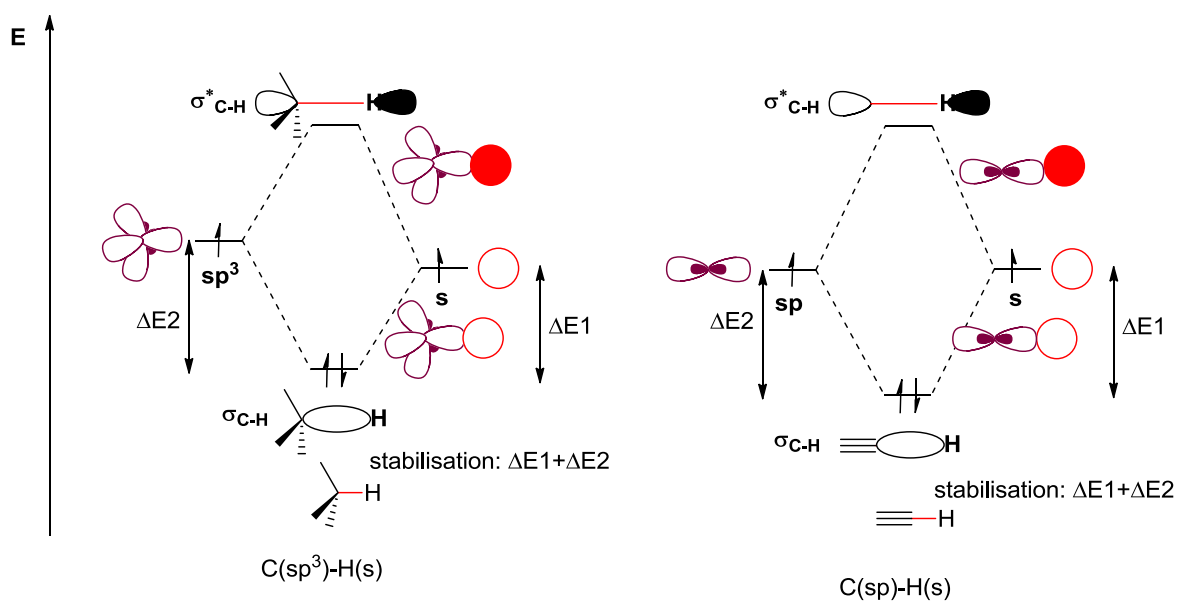
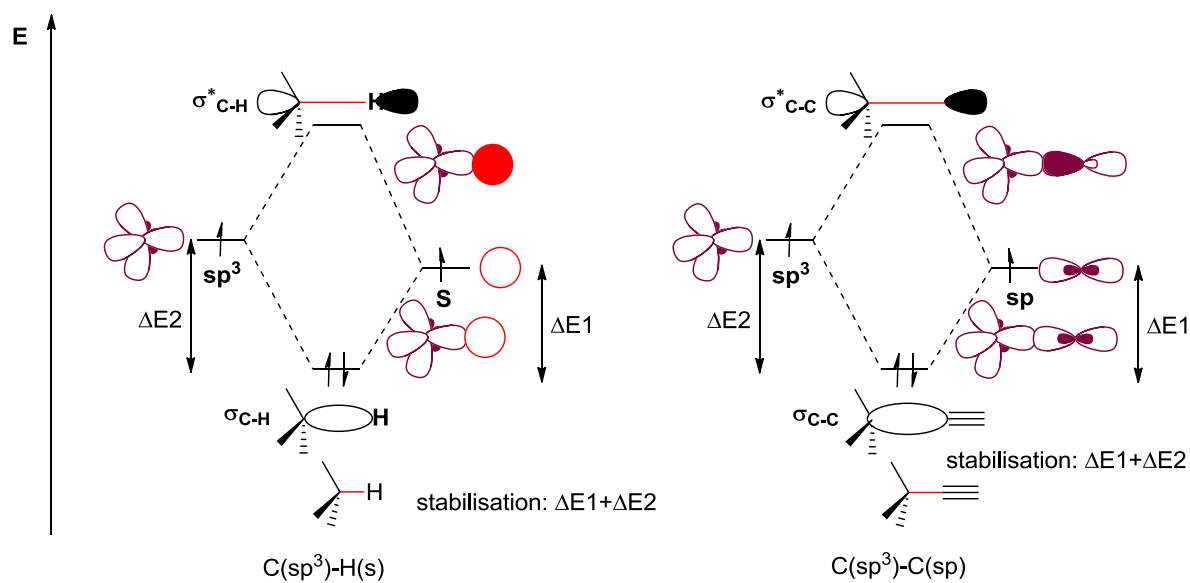


1)

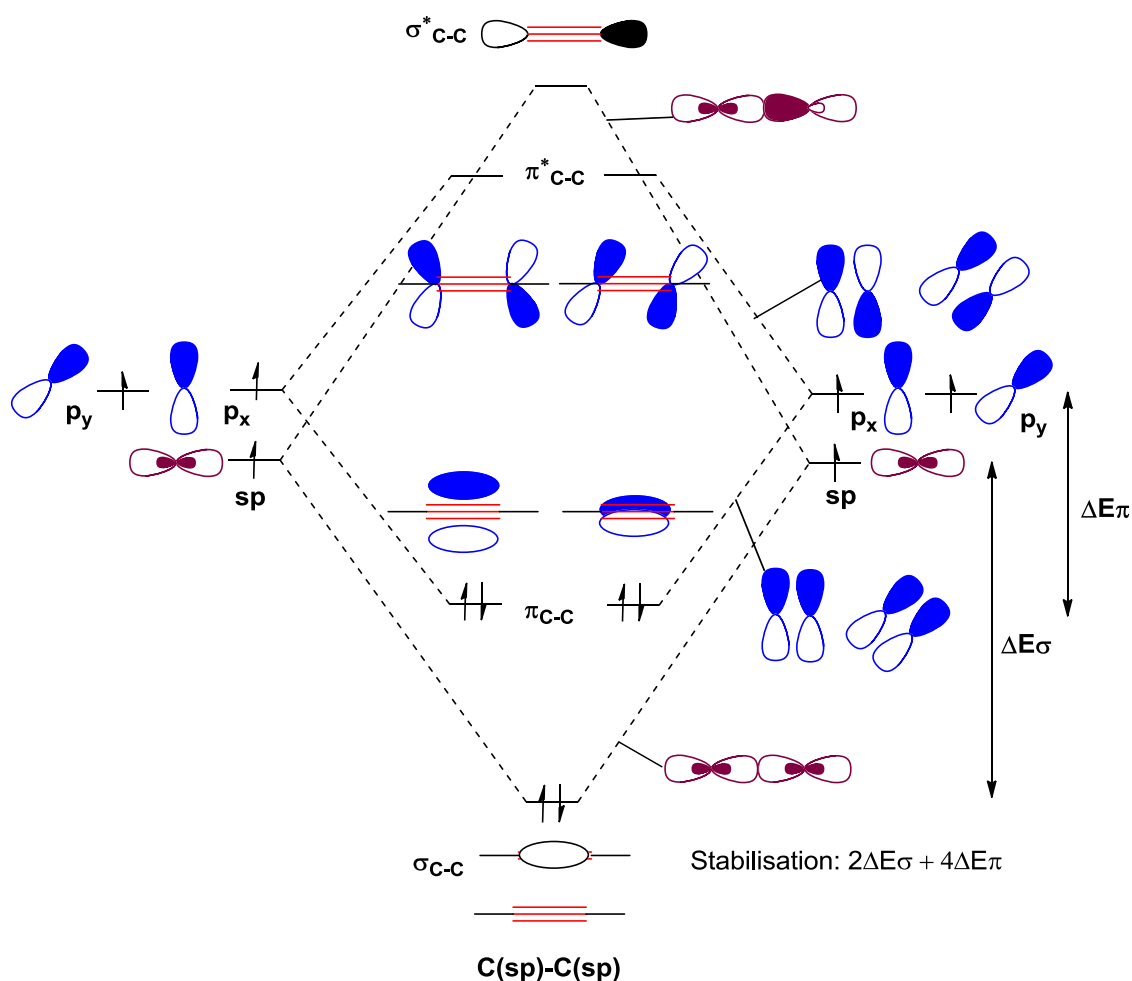


2) Il y a 4 types de liaisons: 3 liaisons simples:  $C(sp)-H(s)$ ,  $C(sp)-C(sp^3)$  et  $C(sp^3)-H(s)$  et une liaison triple:  $C(sp)-C(sp)$ .

3) A remarquer tout d'abord pour les énergies: C est plus électronégatif que H, mais de peu. s est plus électronégatif (plus bas en énergie) que p. Donc on peut dire que  $H(s)$  est plus haut que  $C(s)$ , et que pour C les énergies sont:  $C(sp^3) > C(sp^2) > C(sp)$ . Comparer  $H(s)$  aux orbitales  $C(sp^x)$  ou p est plus difficile (même énergie ou légèrement plus haut/bas seront acceptés).



Pour pouvoir mieux comparer, la liaison  $C(sp^3)-H(s)$  a été redessinée. Les dessins restent très qualitatifs.



Pour élaborer la triple liaison, il faut procéder comme pour la double liaison vue en cours et rajouter un système pi orthogonal au premier. Cela donne deux orbitales moléculaires pi au-dessus/dessous et devant/derrière de la liaison, qui ont la même énergie. Il est également important de se rappeler que l'interaction des orbitales de symétrie pi donne un gain en énergie plus faible, car la superposition géométrique des orbitales est moins bonne que dans le cas des liaisons sigma.

### Exercice 3

La ninhydrine est une molécule très utile, car elle réagit avec les protéines pour donner une couleur rose/mauve très intense. C'est donc un des réactifs utilisés pour révéler les empreintes digitales.

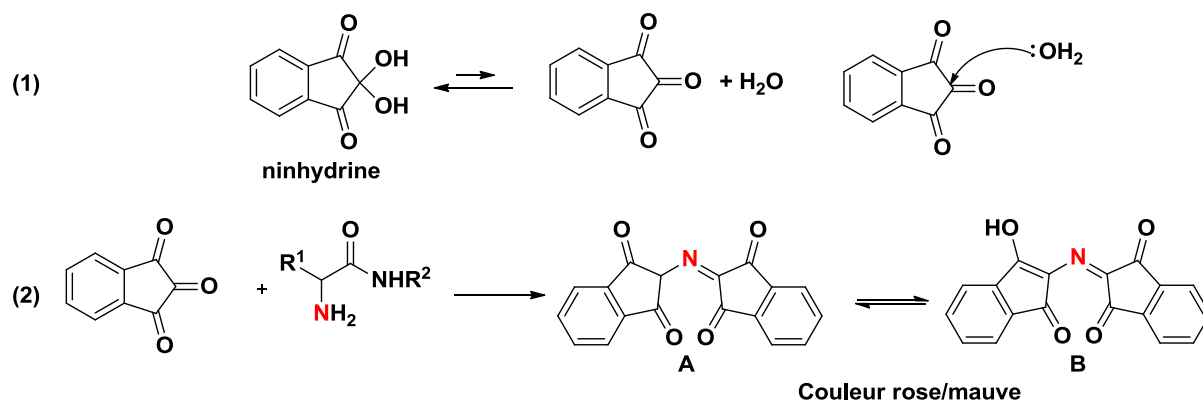
1) La ninhydrine est en équilibre avec sa forme déshydratée (= sans eau) qui contient trois groupes carbonyles (cétones, équation 1). Dessinez les structures de résonance importantes et déterminer les charges partielles pour la ninhydrine et sa forme déshydratée. Utiliser votre analyse pour justifier pourquoi l'eau attaque la position indiquée. Cette réaction avec l'eau est très favorisée en comparaison avec des cétones plus simples, comme l'acétone. Pourquoi?

2) La forme tricétone de la ninhydrine réagit ensuite avec un groupe amine sur les acides aminés des protéines. Le mécanisme est complexe et sera vu plus tard en chimie organique. On obtient finalement un mélange de deux molécules **A** et **B**, en équilibre l'une avec l'autre (équation 2). Laquelle des deux molécules aura le plus de structures de résonance importantes? Justifier

brèvement (Il n'est pas nécessaire de dessiner toutes les possibilités, pour l'une des molécules, cela pourrait prendre pas mal de temps).

Question annexe (pas matière d'examen, mais intéressant...)

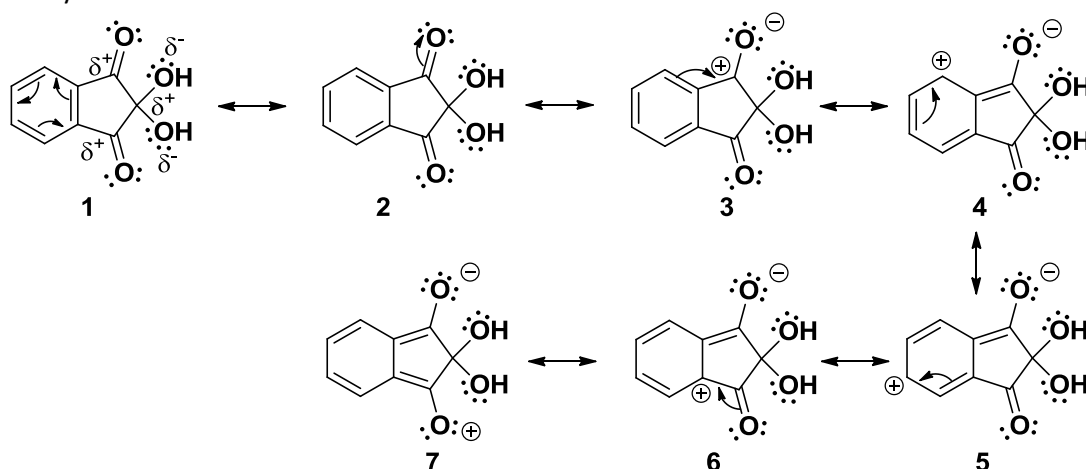
Laquelle des deux molécules est responsable pour la couleur observée? (Indication: La couleur provient de l'interaction des molécules avec la lumière visible: un photon est absorbé pour déplacer un électron de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Les photons qui font partie de la lumière visible ne peuvent être absorbés que si l'HOMO et la LUMO sont très proches en énergie. Cela arrive en particulier si les électrons peuvent être délocalisés sur un grand nombre d'orbitales/atomes. La réponse correcte est donc la molécule ou vous pouvez dessiner des structures de résonance incluant le plus grand nombre d'atomes.)



Solutions:

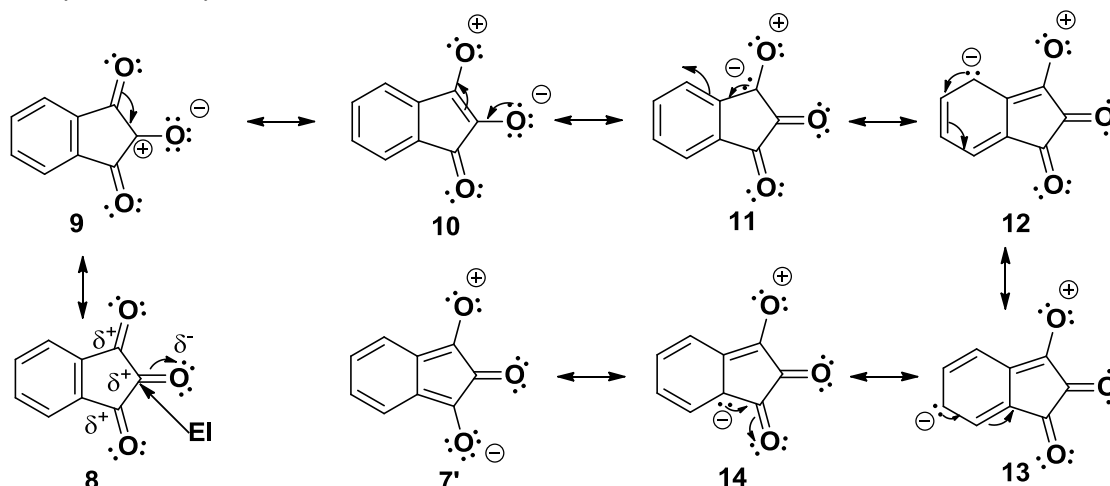
1)

Ninhydrine



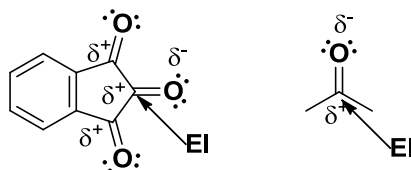
Importance  $1=2 \gg 3-6$  (charges + sur C, charges - sur O)  $> 7$  (charges + sur O, charge - sur O), selon l'électronégativité ( $O > C$ ). Les structures de résonances obtenues en partant de l'autre groupe cétone sont identiques à celles dessinées, à cause de la symétrie de la molécule.

Ninhydrine déshydratée:



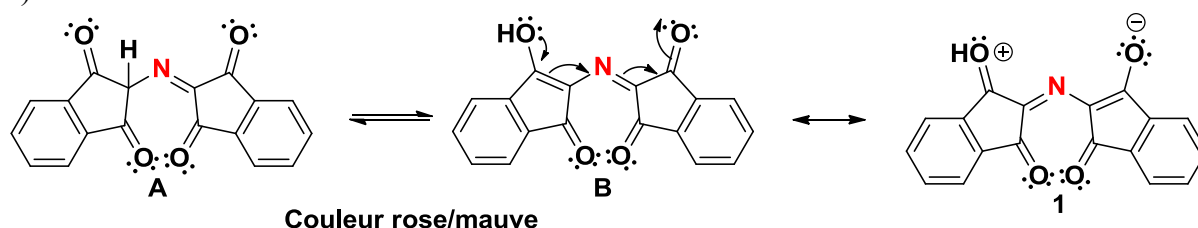
Aux structures dessinées viennent s'ajouter les structures **2'-7'** comme dessinées pour la ninhydrine. Importance: **8=2' >> 3'-6' ≈ 9** (charges + sur C, charges – sur O) > **7' ≈ 10** (charges + sur O, charge – sur C) > **11-14** ((charges + sur O, charges – sur C), selon l'électronégativité (O > C)).

La réactivité plus grande de la cétone centrale peut s'expliquer par le fait des 2 charges partielles positives adjacentes qui rendent la position plus électrophile ou par le fait que les structures de résonance stabilisant la charge formelle dans **9** sont moins favorables que pour **3'**, car elles contiennent toutes des charges formelles en désaccord avec l'électronégativité.



Les charges partielles permettent d'expliquer la réactivité plus grande de la ninhydrine déshydratée par rapport à l'acétone, qui n'a pas de charges partielles positives adjacentes.

2)

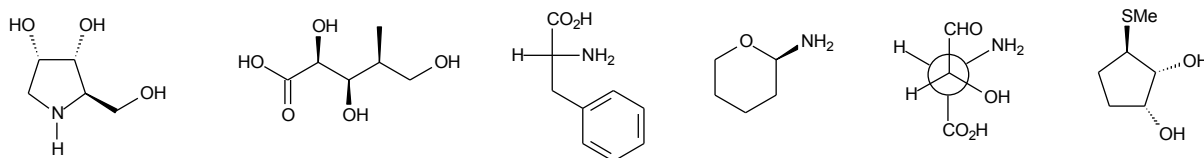


La molécule **B** aura plus de structures de résonance, car les deux systèmes pi ne sont pas séparés par un centre  $sp^3$ , ce qui permet des structures de résonance supplémentaires comme **1**.

En conséquence, **B** est responsable pour la couleur très intense: les électrons sont mieux délocalisés, l'HOMO et la LUMO sont plus proches et leur différence d'énergie est maintenant dans le domaine de la lumière visible.

#### Exercice 4

Donner la configuration absolue des stéréocentres dans les molécules suivantes.



Rappelle des règles CIP:

1. On classe les groupes par « priorité » décroissante ( $a > b > c > d$ )
2. On place le substituant de plus faible priorité (d) le plus loin possible de l'œil de l'observateur
3. On observe la séquence a puis b puis c. Si le défilé est dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (rectus). Dans le sens contraire, la configuration est S (sinister).

Règles de classements:

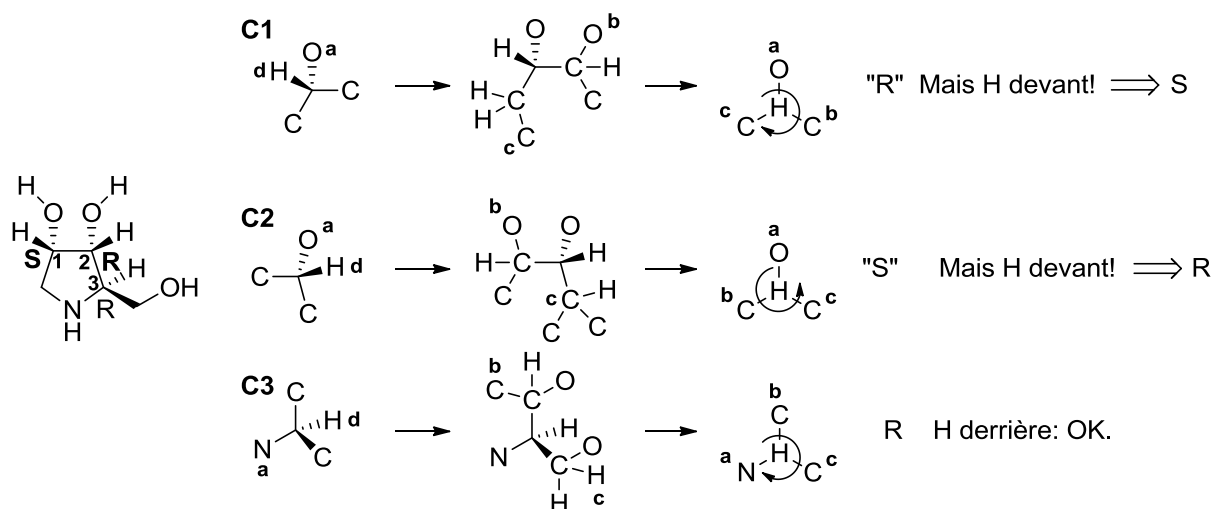
Règle 1: on examine la nature des atomes directement liés au stéréocentre. Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible. Le poids moléculaire décide ensuite de la priorité des isotopes. Une paire d'électrons reçoit la plus basse priorité.

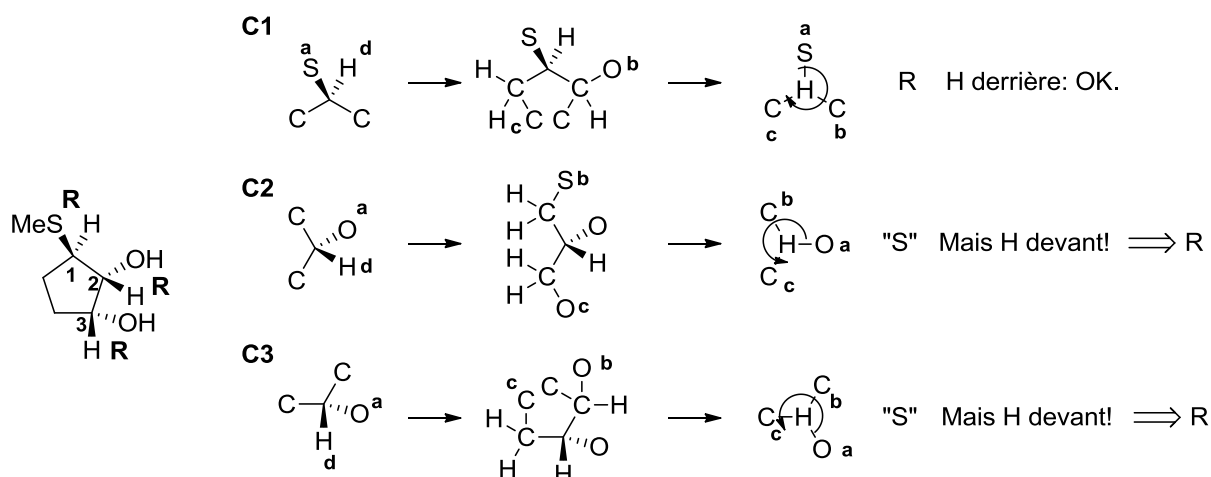
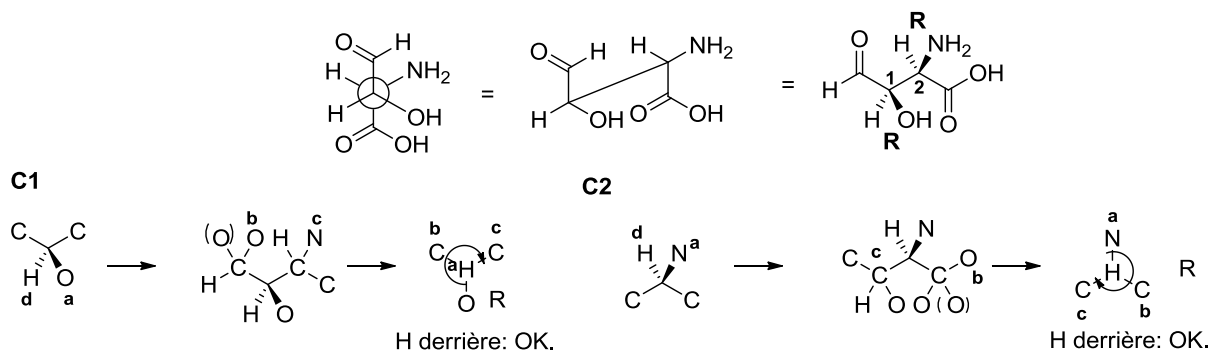
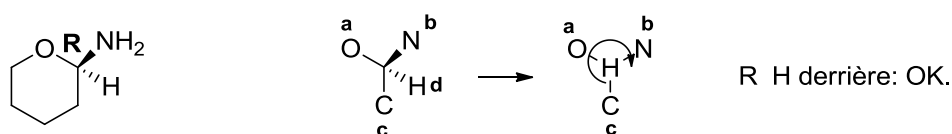
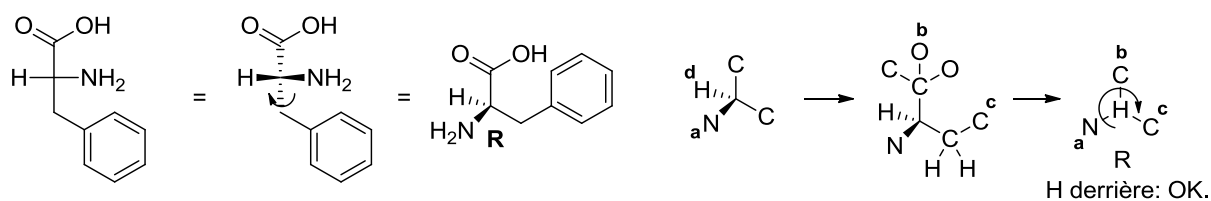
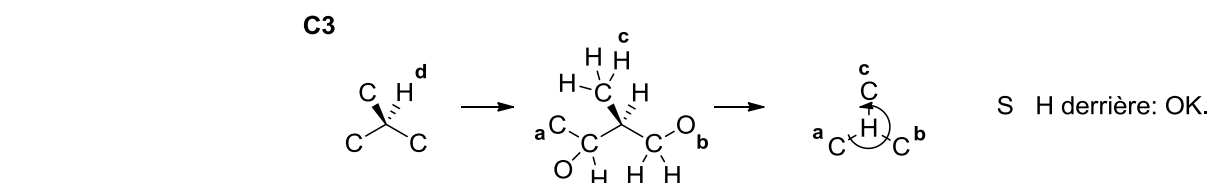
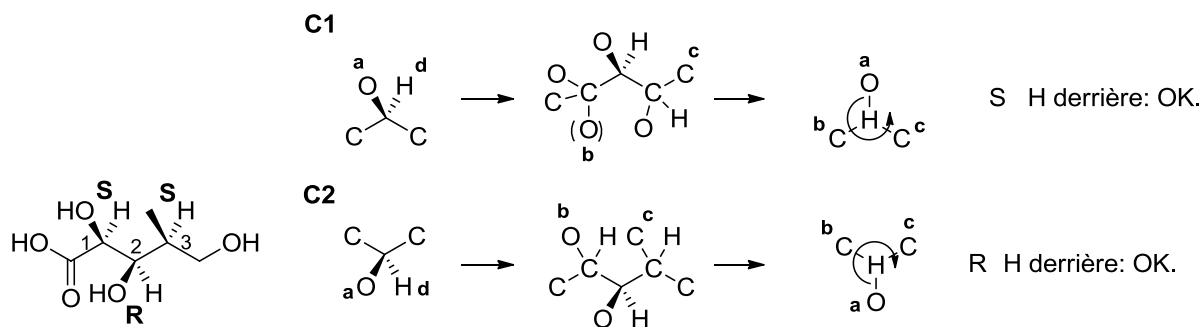
Règle 2: Lorsque 2 atomes substituants sont identiques, on compare les atomes voisins, et ainsi de suite pour déterminer la priorité de tous les substituants. La première différence décide.

Règle 3: Les liaisons doubles ou triples sont traitées comme des liaisons simples, mais on duplique ou triplique les atomes aux extrémités.

Règle 4 : R a la priorité sur S. Z à la priorité sur E.

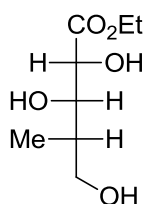
L'application de ces règles donne les solutions ci-dessous:



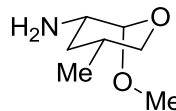
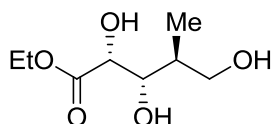


## Exercice 5

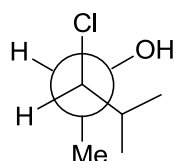
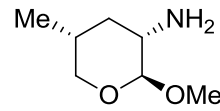
Pour chaque paire de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères). **Justifiez vos réponses.**



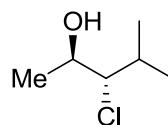
paire 1



paire 2

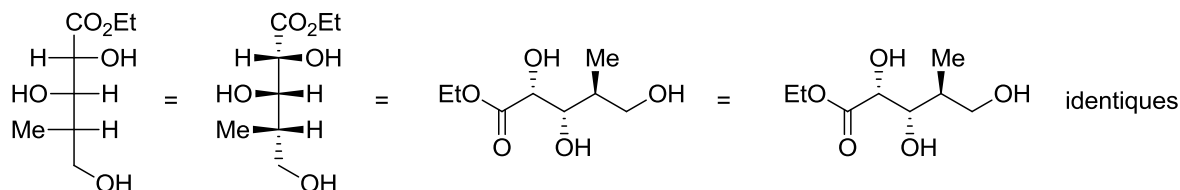


paire 3

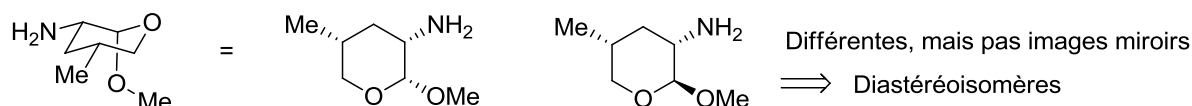


La première étape pour comparer les deux molécules est de les dessiner de la même manière. On peut alors montrer par le dessin soit que les molécules sont identiques, ou alors qu'elles ne sont pas identiques. Si elles ont la même connectivité et sont images miroirs, elles sont énantiomères, sinon elles sont diastéréoisomères.

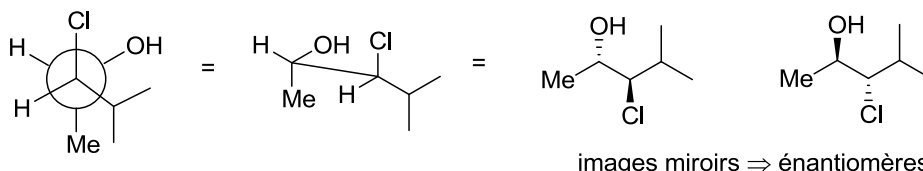
paire 1



paire 2



paire 3

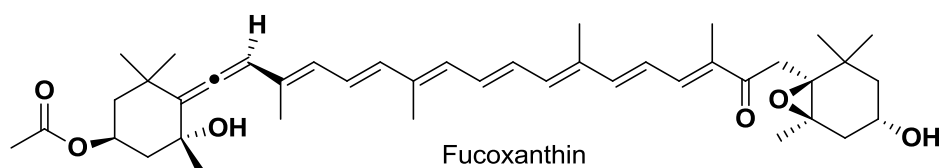


images miroirs  $\Rightarrow$  énantiomères

## Exercice 6

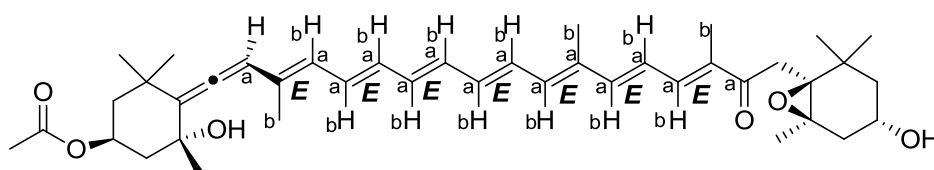
La fucoxanthin est un carotinoïde, un pigment essentiel dans la photosynthèse des algues (couleur brun-vert, fait partie de certains plats japonais). Cette molécule a également pour effet de brûler les graisses dans des essais sur animaux, mais son effet sur les humains n'a pas encore été prouvé (bien que déjà en vente...).

Déterminer la configuration absolue de tous les éléments de chiralité et la géométrie des doubles liaisons de la fucoxanthin.

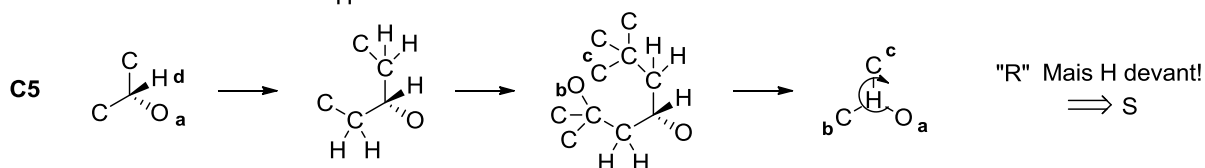
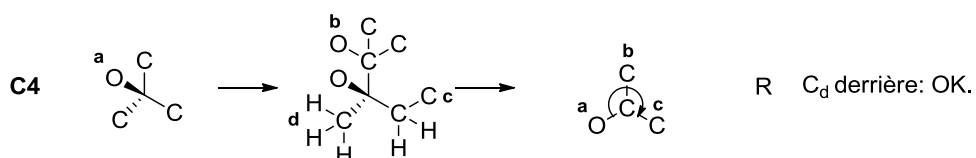
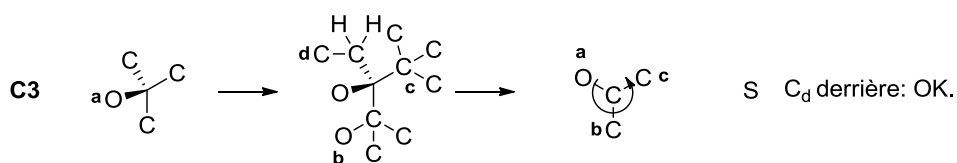
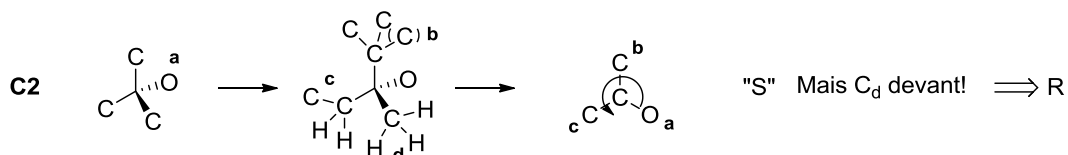
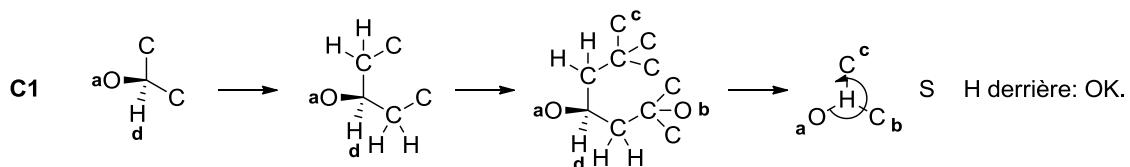
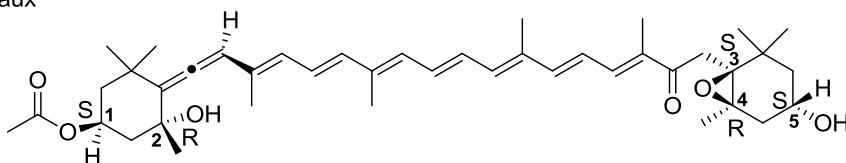


Pour les doubles liaisons, il faut déterminer la priorité des substituants de chaque côté selon les règles CIP. Si les 2 groupes prioritaires sont du même côté, nous avons une géométrie *Z*, sinon une géométrie *E*. Les autres éléments de chiralité se déterminent comme expliqués pour les exercices 1 et 3.

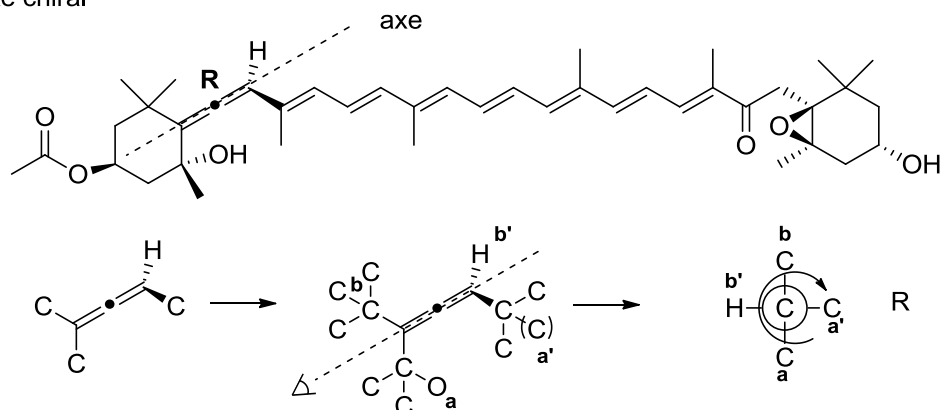
### 1) Doubles liaisons



### 2) Centres Chiraux

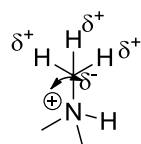
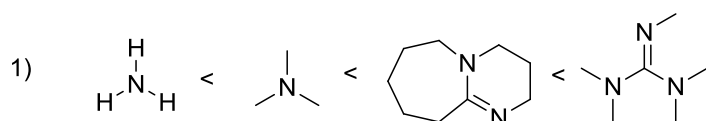
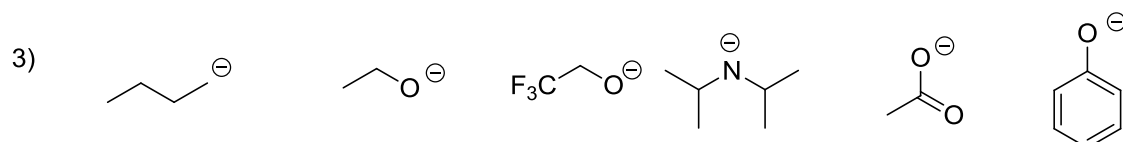
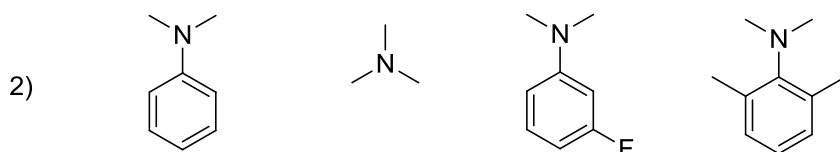
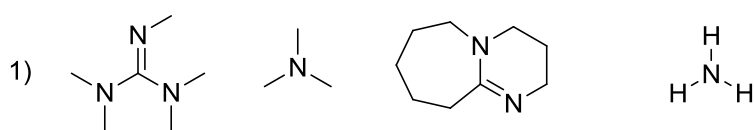


### 3) axe chiral



### Exercice 7

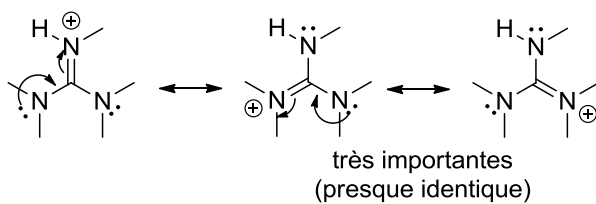
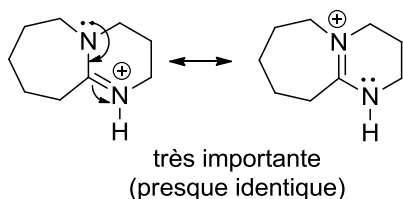
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante. Justifiez vos réponses.



interaction favorable

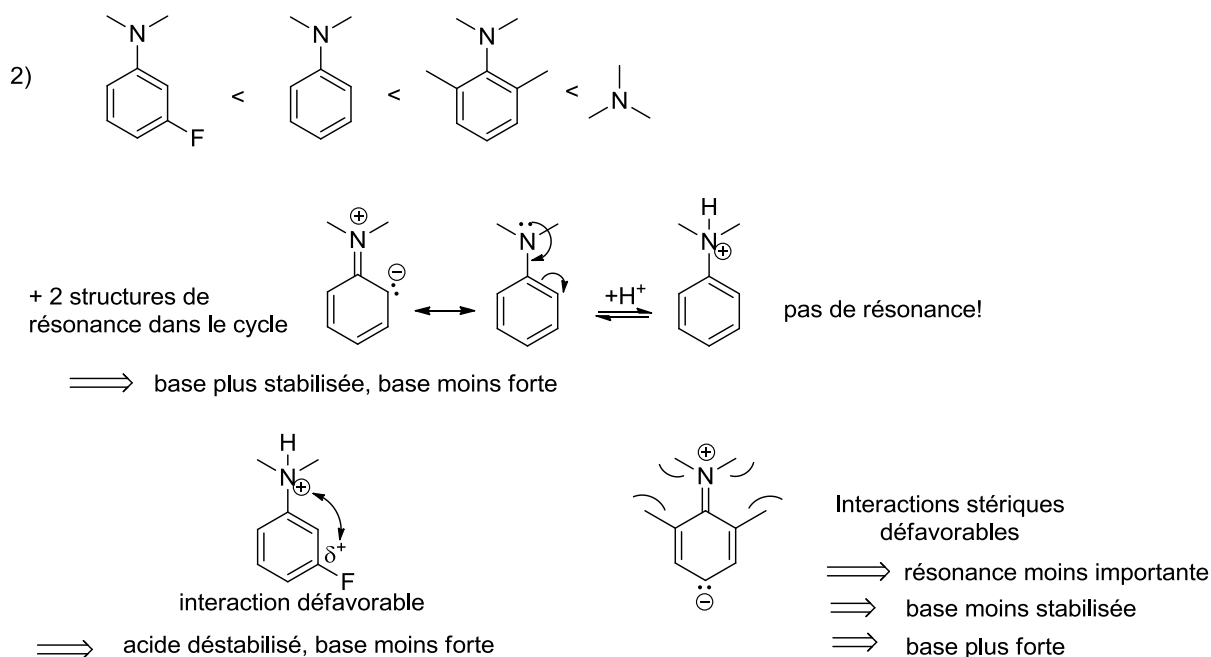
acide plus stable

$\Rightarrow$  base plus forte que  $\text{NH}_3$

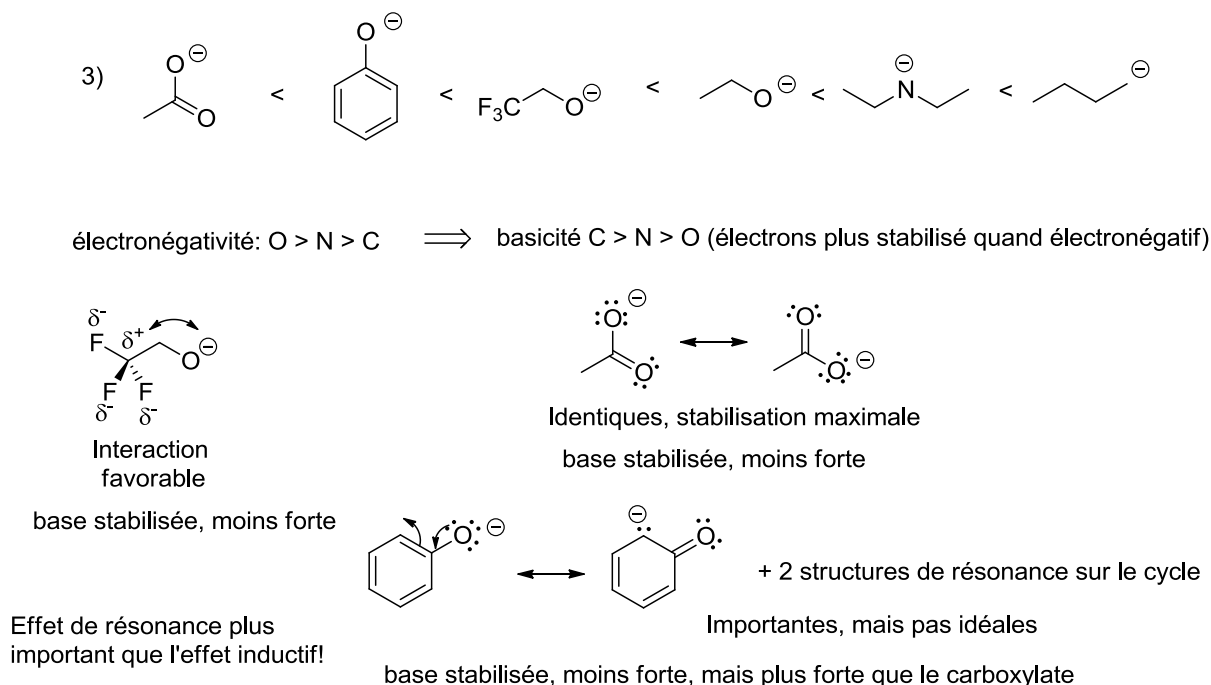


stabilisation par résonance de l'acide ( $3x > 2x$ )  $\Rightarrow$  acide plus stable  $\Rightarrow$  base plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point l'effet inductif (0.5 dessin, 0.5 justification), 3 points pour les structures de résonance (2 pour le dessin, 1 pour la justification).]



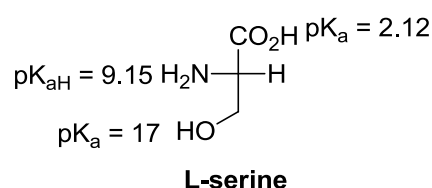
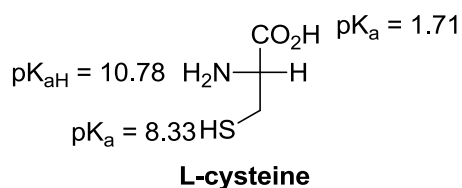
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 pour l'effet des structures de résonances (1.5 dessin, 0.5 justification), 1 point pour l'effet inductif de F (0.5 pour le dessin, 0.5 pour la justification), 1 point pour l'effet stérique (0.5 pour le dessin, 0.5 pour la justification).]



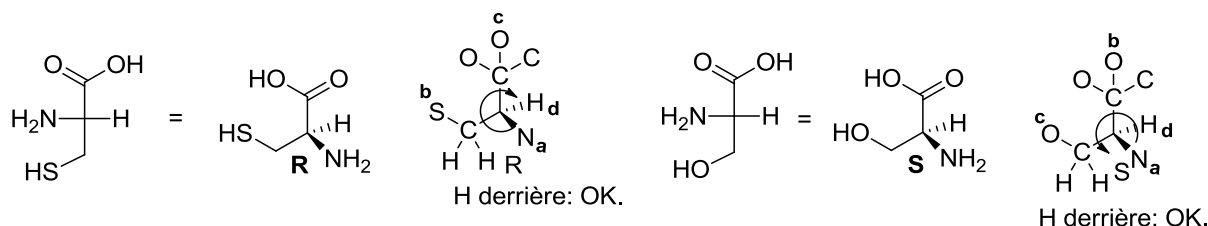
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour l'effet inductif de F (0.5 pour le dessin, 0.5 pour la justification), 2 points pour les effets de résonance (1 pour le dessin, 1 pour la justification).]

## Exercice 8 (14 points)

Pour la cystéine et la sérine, les projections de Fischer ainsi que les  $pK_a$  et  $pK_{aH}$  sont donnés ci-dessous.

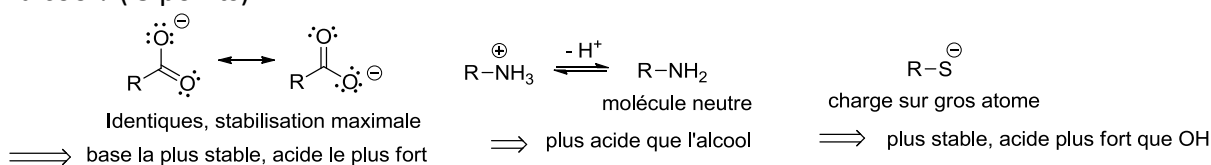


1) Donner la configuration absolue des deux molécules (3 points).



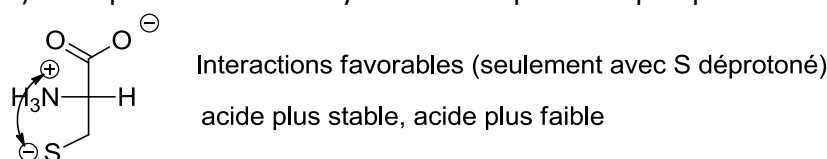
[Barème: 0.5 point pour la réponse et 1 point pour le dessin avec priorité et sens de rotation pour chaque centre]

2) Justifier pour chaque molécule l'ordre d'acidité observé. En particulier: pourquoi l'acide carboxylique est-il beaucoup plus acide que l'alcool? Pourquoi le thiol est-il plus acide que l'alcool? (3 points)



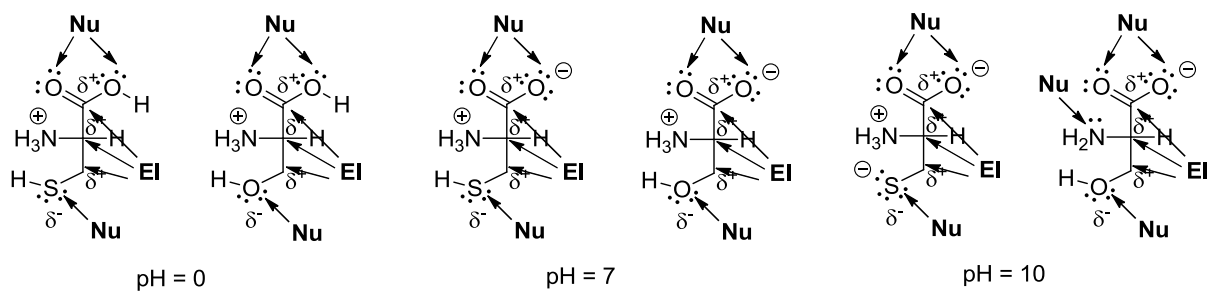
[Barème: 1 point pour la résonance de l'acide, 1 point pour la formation de molécule neutre ou chargée et l'effet sur l'acidité, 1 point pour le thiol]

3) Pourquoi l'azote de la cystéine est-il plus basique que celui de la sérine? (2 points)



[Barème: 1 point pour le dessin, 1 point pour la justification]

4) Dessiner la structure correcte des deux molécules au pH suivants: 0, 7 et 10 et indiquer les positions nucléophiles et électrophiles (6 points)



$\delta^+$ , déterminé par électronégativité, électrophile

Nu: paire libre d'électrons

[Barème: 1 point par structure]